



⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 101 41 722 A 1

⑪ Aktenzeichen: 101 41 722.5  
⑫ Anmeldetag: 25. 8. 2001  
⑬ Offenlegungstag: 6. 3. 2003

⑮ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 215/76**  
C 07 C 217/80  
C 07 C 255/59  
C 07 C 225/22  
D 06 P 1/32  
A 61 K 7/13  
C 07 D 213/30  
C 07 D 239/34  
C 07 D 251/20  
C 07 D 253/02  
// C07C 255/00,  
327/26,C07F 7/08

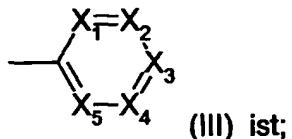
DE 101 41 722 A 1

⑯ Anmelder:  
Wella AG, 64295 Darmstadt, DE

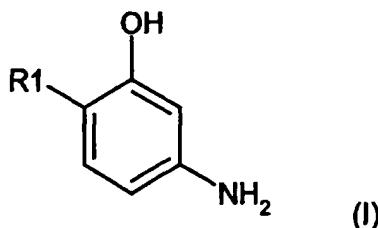
⑰ Erfinder:  
Pasquier, Cécile, Dr., Marly, CH; Wyss, Patrick,  
Neyruz, CH; Braun, Hans-Jürgen, Dr., Überstorf, CH

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

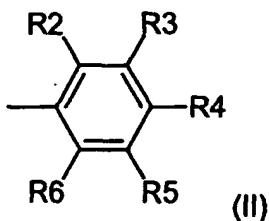
⑯ 3-Aminophenol-Derivate enthaltende Oxidationshaarfarbstoffmittel sowie neue 3-Aminophenol-Derivate  
⑰ Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Mittel zur Färbung von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie mindestens ein 3-Aminophenol-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches, wasserlösliches Salz enthalten,



sowie neue 3-Aminophenol-Derivate.



worin  
R1 gleich einem Rest der Formel,



oder einem Rest der Formel

DE 101 41 722 A 1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwickler/Kupplersubstanz-Kombination, welche als Kupplersubstanz, in 6-Stellung substituierte 3-Aminophenol-Derivate enthalten, sowie neue in 6-Stellung substituierte 3-Aminophenol-Derivate.

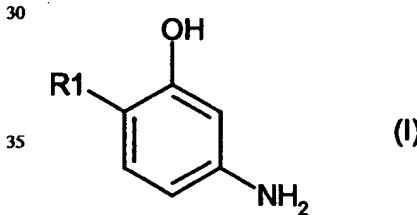
[0002] Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol, 1,4-Diaminobenzol und 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 2-Methyl-resorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol, m-Phenyldiamin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol, 1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol und 2,4-Diamino-5-fluor-toluol zu nennen sind.

[0003] An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechnik, Dauerwellechtheit, Säureechtheit und Reibeechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, dass durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

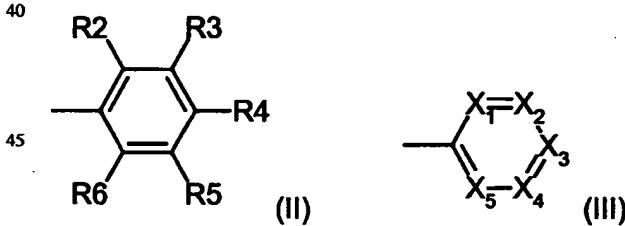
[0004] Obwohl bereits eine Vielzahl von Kupplersubstanzen bekannt ist, ist es mit den derzeit bekannten Färbemitteln nicht möglich, die an ein Färbemittel gestellten Anforderungen in jeder Hinsicht zu erfüllen. Es besteht daher weiterhin ein Bedürfnis nach neuen Kupplersubstanzen, welche die vorgenannten Anforderung in besonderem Masse erfüllen.

[0005] Es wurde nunmehr gefunden, dass bestimmte 3-Aminophenol-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) die an Kupplersubstanzen gestellten Anforderungen in besonders hohem Masse erfüllen und mit bekannten Entwicklersubstanzen farbstarke, außerordentlich lichtechnische und waschechte Farbnuancen ergeben.

[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Pelzen, Federn oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens ein 3-Aminophenol-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthält,



[0007] worin R1 gleich einem Rest der Formel (II) oder (III) ist;



50 wobei R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine Phenoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminogruppe, eine Hydroxy(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, eine Di(hydroxy(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)-aminogruppe, eine (Dihydroxy(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)-aminogruppe, eine (Hydroxy(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-Dihydroxyalkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Aminoalkylgruppe, oder eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Cyanoalkylgruppe darstellen, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R2 bis R6 eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden;

55 X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> und X<sub>5</sub> unabhängig voneinander gleich Stickstoff oder einer C-R7-Gruppe, C-R8-Gruppe, C-R9-Gruppe, C-R10-Gruppe oder C-R11-Gruppe sind, unter der Bedingung, dass mindestens einer und höchstens drei der Reste X1 bis X5 Stickstoff bedeuten; und

60 R7, R8, R9, R10 und R11 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine Cyanogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylaminogruppe, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)-NH<sub>2</sub>-Gruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Hydroxyalkylgruppe oder eine (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-Dihydroxyalkylgruppe darstellen.

[0008] Als Verbindungen der Formel (I) können beispielweise genannt werden:

4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-

Amino-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',3'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',4'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',6'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3',4'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3',6'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',4',5'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',4',6'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',3',6'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-chlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-chlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-chlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-fluor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-fluor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-fluor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-brom-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-brom-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-brom-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3',5'-dichlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3',5'-difluor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-brom-5'-methyl-1,1'-biphenyl-2-ol, 4-Amino-4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-5'-methyl-3'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-methyl-3'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-methyl-3'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-nitro-4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-nitro-5'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-nitro-4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-nitro-2'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4'-Amino-2'-hydroxy-[1,1'-biphenyl]-3-carbonitril, 4-Amino-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-ethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-ethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-ethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3',4'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3',5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',3'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',4'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 5-Amino-2-(3-benzodioxol-5-yl)-phenol, 4-Amino-4'-methoxy-3'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-methoxy-2'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-methoxy-3'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-phenoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-methylthio-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-methylthio-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-methylthio-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol, 4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2,3'-diol, 4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol, 2,2%3'-Trihydroxy-4-amino-[1,1'-biphenyl], 2,2',4'-Trihydroxy-4-amino-[1,1'-biphenyl], 2,2',5'-Trihydroxy-4-amino-[1,1'-biphenyl], 2,2',6'-Trihydroxy-4-amino-[1,1'-biphenyl], 2,3',4'-Trihydroxy-4-amino-[1,1'-biphenyl], 2,3',5'-Trihydroxy-4-amino-[1,1'-biphenyl], 4-Amino-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol, 2',4'-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 3',4'-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4,4'-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4,4'-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol, 3',4'-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2,2'-ol, 3',4'-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2,4'-ol, 3',4'-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2,5'-ol, 3',4'-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2,6'-ol, 2',3',4'-Triaminio-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 2',4',4'-Triaminio-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 2',4',5'-Triaminio-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 2',4',6'-Triaminio-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 3',4,4'-Triaminio-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 3',4,5'-Triaminio-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 1-(4'-Amino-2'-hydroxy-1,1'-biphenyl-4-yl)ethanon, 4-Amino-1,1':3',1"-terphenyl-2-ol, 4-Amino-1,1':4',1"-terphenyl-2-ol, 4-amino-4'-(aminomethyl)-1,1'-biphenyl-2-ol, 4-amino-3'-(aminomethyl)-1,1'-biphenyl-2-ol, 4-amino-2'-(aminomethyl)-1,1'-biphenyl-2-ol, (4'-amino-2'-hydroxy-1,1'-biphenyl-4-yl)acetonitril, (4'-amino-2'-hydroxy-1,1'-biphenyl-3-yl)acetonitril, (4'-amino-2'-hydroxy-1,1'-biphenyl-2-yl)acetonitril, 5-Amino-2-(4-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(3-methyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-methyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-methyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(6-methyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-chlor-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-chlor-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(6-chlor-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(3-fluor-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(6-fluor-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(3-trifluormethyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-trifluormethyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-trifluormethyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(6-trifluormethyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(3-nitro-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-nitro-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-nitro-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-methyl-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-methyl-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-methyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-methyl-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-chlor-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(6-chlor-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-chlor-2-brom-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-brom-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-brom-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-brom-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(2-nitro-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-nitro-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-nitro-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(6-nitro-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-pyrimidinyl)-phenol und 5-Amino-2-(4-pyrimidinyl)-phenol sowie deren physiologisch verträglichen wasserlöslichen Salze.

[0009] Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen:

(i) R1 gleich einem Rest der Formel (II) mit R2 und R6 gleich Wasserstoff ist oder (ii) R1 gleich einem Rest der Formel (III) mit X1 und X5 gleich C-R7 und C-R11 ist, wobei R7 und R11 gleich Wasserstoff sind.

[0010] Besonders bevorzugt sind die folgenden Verbindungen der Formel (I): 4-Amino-3'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-methyl-3'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol, 5-Amino-2-(3-pyridinyl)-phenol und 5-Amino-2-(5-pyrimidinyl)-phenol sowie deren physiologisch verträglichen wasserlöslichen Salze.

[0011] Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

[0012] Die 3-Aminophenol-Derivate der Formel (I) sind in dem erfundungsgemäßen Färbemittel in einer Gesamtmenge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

[0013] Als Entwicklersubstanzen kommen vorzugsweise 1,4-Diamino-benzol (p-Phenyldiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluylendiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diaminobiphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-aminomethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethyl-

5

10

20

30

35

40

45

60

65

# DE 101 41 722 A 1

lamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)-amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypyropyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypyropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-Aminophenyl)amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluorophenol, 4-Methyl-amino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol und 1,2,4-Trihydroxy-benzol in Betracht.

[0014] Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) noch weitere bekannte Kupplersubstanzen, beispielsweise N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-D1[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylenamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1, 5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylaminophenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphe-nyl)-amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxybenzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxybenzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoësäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion, enthalten.

[0015] Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

[0016] Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuss oder Unterschuss vorhanden sind.

[0017] Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, wie zum Beispiel 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche synthetische oder natürliche direktziehende Farbstoffe, beispielsweise Pflanzenfarbstoffe oder synthetische direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der sauren oder basischen Farbstoffe, der Triphenylmethanfarbstoffe, der aromatischen Nitrofarbstoffe, der Azofarbstoffe und der Dispersionsfarbstoffe, enthalten. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4 Gewichtsprozent enthalten.

[0018] Selbstverständlich können die zusätzlichen Kupplersubstanzen sowie die Entwicklersubstanzen und die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise – sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen – in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenoate, eingesetzt werden.

[0019] Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöl, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

[0020] Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

[0021] Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser,

# DE 101 41 722 A 1

niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Pro-  
pylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder  
nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Al-  
kylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethy-  
lierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole,  
Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze,  
Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenäsäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke  
üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Ge-  
wichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzen-  
tration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

5

10

[0022] Je nach Zusammensetzung kann das erfundungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch rea-  
gieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Am-  
moniak erfolgt. Es können aber auch Aminosäuren und/oder organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und  
Triethanolamin, sowie anorganische Basen, wie zum Beispiel Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung fin-  
den. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphor-  
säure, Essigsäure, Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

15

[0023] Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemitt-  
el unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende  
Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

20

[0024] Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen  
Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen,  
vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoff-  
peroxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxi-  
dationsmittel 5 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise jedoch 1 : 1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höhe-  
ren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haars beabsich-  
tigt ist, verwendet. Man lässt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Mi-  
nuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im An-  
schluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum  
Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

25

[0025] Das erfundungsgemäße Färbemittel mit einem Gehalt an 3-Aminophenol-Derivaten der Formel (I) als Kuppler-  
substanz ermöglicht Färbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechnik, Waschechtheit  
und Reibechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bietet das erfundungsgemäße Färbemittel je  
nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von  
blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die  
Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften des Färbemittels gemäß der  
vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, dass dieses Mittel insbesondere auch eine Anfärbung von ergrau-  
ten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglicht.

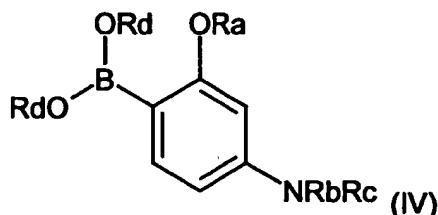
30

[0026] Die Herstellung der erfundungsgemäßen Aminophenol-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von li-  
teraturbekannten Syntheseverfahren erfolgen, beispielsweise

35

a) durch eine Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0) katalysierte Kupplung eines geeignet substituierten 3-Ami-  
nophenol-borsäurederivates der Formel (IV)

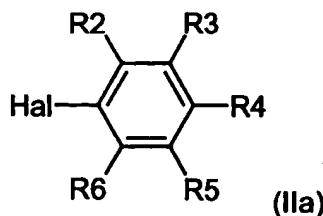
40



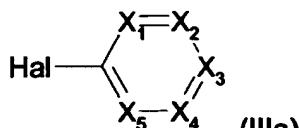
45

50

mit einer halogensubstituierten Verbindung der Formel (IIa) beziehungsweise (IIIa)



(IIa)



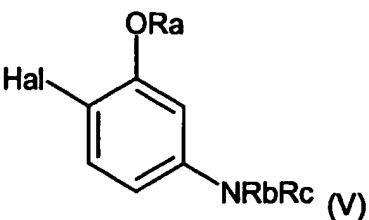
(IIIa)

55

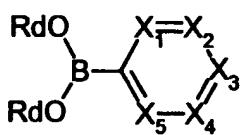
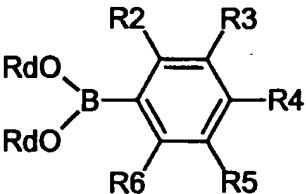
60

und anschließende Abspaltung der für die Kupplungsreaktion erforderlichen Schutzgruppen, oder  
b) durch eine Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0) katalysierte Kupplung eines halogensubstituierten 3-Ami-  
nophenol-Derivates der Formel (V)

65



10 mit einem Borsäurederivat der Formel (IIb) beziehungsweise (IIIb)



(IIb)

(IIIb)

25 und anschließende Abspaltung der für die Kupplungsreaktion erforderlichen Schutzgruppen; wobei die in den Formeln (IIa), (IIb), (IIIa), (IIIb), (IV), und (V) verwendeten Restgruppen die folgende Bedeutung haben:

Ra steht für eine Schutzgruppe, wie sie zum Beispiel in dem Kapitel "Protective Groups" in Organic Synthesis, Kapitel 3, Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird;

Rb und Rc stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Schutzgruppe, wie sie zum Beispiel in dem Kapitel "Protective Groups" in Organic Synthesis, Kapitel 7, Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird; Rd ist gleich Wasserstoff oder die beiden Rd-Reste bilden gemeinsam mit der O-B-O-Gruppe einen unsubstituierten oder substituierten fünfgliedrigen oder sechsgliedrigen cycloaliphatischen Ring;

Hal ist gleich F, Cl, Br oder J; und

R2, R3, R4, R5 und R6 sowie X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> und X<sub>5</sub> haben die in der Formel (II) beziehungsweise (III) angegebene Bedeutung.

35 [0027] Die 3-Aminophenol-Derivate der Formel (I) sind gut in Wasser löslich und ermöglichen Färbungen mit ausgezeichnetner Farbintensität und Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechnik, Waschechtheit und Reibechtheit anbetrifft. Sie weisen weiterhin eine ausgezeichnete Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil der vorgenannten Oxidationsfärbemittel, auf.

40 [0028] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue 3-Aminophenol-Derivate der vorstehenden Formel (I), oder deren physiologisch verträglichen wasserlöslichen Salze, mit der Bedingung, dass (i) R1 kein 2-Pyridylrest ist und (ii) R1 kein 2-Hydroxy-4-amino-phenylrest ist.

[0029] Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

45

### Beispiele

#### Beispiel 1 bis 45

#### 50 Synthese von 3-Aminophenol-Derivaten der allgemeinen Formel (I)

##### A. Synthese von 3-Ethoxymethoxy-phenylamin

55 [0030] Zu einer Lösung von 20,0 g (183,3 mmol) 3-Aminophenol in 450 ml getrocknetem Acetonitril gibt man bei 0°C portionsweise 12 g (274,9 mmol) einer Natriumhydrid-Dispersion (55% in Öl). Das Gemisch wird anschließend 3 Stunden lang bei 0°C gerührt. Dann gibt man tropfenweise eine Lösung von 25 g (210,8 mmol) Chlormethylethylether in 30 ml Acetonitril hinzu und röhrt das Gemisch über Nacht bei Raum Temperatur. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert und der Filtrationsrückstand mit wenig Aceton gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden eingeeengt. Es werden 32,3 g 3-Ethoxymethoxy-phenylamin erhalten. Das erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 6,89 (t, 1H, H5); 6,24 (s, 1H, H2); 6,22 (d, 1H); 6,16 (d, 1H); 5,14 (s; 2H, NH2); 5,11 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>); 3,75 (q, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,13 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

##### B. Synthese von N-(3-Ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

65

[0031] 30 g (180 mmol) 3-Ethoxymethoxy-phenylamin aus Stufe A und 44,4 g (203 mol) Di-tert-butyl-dicarbonat werden in einer Mischung von 140 ml 2N Natriumhydroxid und 200 ml Dichlormethan gelöst und 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, mit einer gesättigten wässrigen Kochsalz-

# DE 101 41 722 A 1

lösung bis zu einem neutralem pH-Wert gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (8 : 1) gereinigt.

[0032] Es werden 18 g (42% der Theorie, bezogen auf die eingesetzte Menge an 3-Aminophenol) N-(3-Ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester als gelbes Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 9,33 (s, 1H, NH); 7,20 (s, 1H, H2); 7,14 (t, J = 8,0, 1H, H5); 7,05 (d, J = 8,0, 1H, H3); 6,63 (d, J = 8,0, 1H, H6); 5,17 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>); 3,64 (q, J = 7,1, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,49 (s, 9H, t.butyl); 1,13 (t, J = 7,1, 3H, CH<sub>3</sub>). 5

## CHN-Analyse

(C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>)

10

berechnet:

C 62,90%; H 7,92%; N 5,24%;

gefunden:

C 62,60%; H 8,04%; N 4,97%. 15

## C. Synthese von N-(4-Brom-3-ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

[0033] 13,9 g (52 mmol) N-(3-Ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe B und 10,2 g (57,2 mmol) N-Bromsuccinimid werden unter Stickstoff in 400 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst und 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 1000 ml Eis/Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit einer gesättigten wässrigen Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (4 : 1) gereinigt.

20

[0034] Es werden 14,4 g (76% der Theorie) N-(4-Brom-3-ethoxymethoxyphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester als Öl erhalten. 25

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 9,50 (s, 1H, NH); 7,45 (d, J = 2,0, 1H, H2); 7,43 (d, J = 8,6, 1H, H5); 7,04 (dd, J = 2,0, J = 8,6, 1H, H6); 5,24 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3,70 (q, J = 7,1, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,48 (s, 9H, t.butyl); 1,16 (t, J = 7,1, 3H, CH<sub>3</sub>).

## CHN-Analyse

30

(C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>BrNO<sub>4</sub>)

berechnet:

C 48,57%; H 5,82%; N 4,05%;

gefunden:

C 47,82%; H 5,87%; N 3,77%. 35

## D. Synthese von [4-(5,5-Dimethyl-[1,3,2]dioxaborinan-2-yl)-3-ethoxymethoxy-phenyl]-carbaminsäure tert.butylester

[0035] 10 g (28,8 mmol) N-(4-Brom-3-ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe C und 13 g (57,6 mmol) 5,5',5'-Tetramethyl-2,2'-Bi-[1,3,2-dioxaborinan] werden unter Argon in 260 ml Dioxan gelöst. Anschließend werden 2,11 g (2,88 mmol) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]dichlor-Palladium(II) und 8,48 g (86,4 mmol) Kaliumacetat zugegeben und die Reaktionsmischung 7 Stunden lang auf 80°C erwärmt. Dann wird die Reaktionsmischung in 1,1 Eis/Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit einer gesättigten wässrigen Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (2 : 1) gereinigt. 40

45

[0036] Es werden 5,84 g (54% der Theorie) [4-(5,5-Dimethyl-[1,3,2]dioxaborinan-2-yl)-3-ethoxymethoxy-phenyl]-carbaminsäure-tert.butylester erhalten. 50

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 9,40 (s, 1H, NH); 7,41 (d, J = 8,1, 1H, H5); 7,21 (s, 1H, H2); 7,07 (d, J = 8,1, 1H, H6); 5,09 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3,69 (s, 4H, BOCH<sub>2</sub>); 3,66 (q, J = 7,1, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,48 (s, 9H, t.butyl); 1,18 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 0,95 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). 55

## E. Synthese der 3-Aminophenole der Formel (I)

[0037] 0,23 g (0,6 mmol) [4-(5,5-Dimethyl-[1,3,2]dioxaborinan-2-yl)-3-ethoxymethoxy-phenyl]-carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe D und 0,78 mmol des entsprechenden Bromderivates werden unter Argon in 4 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,07 g (0,06 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium und 0,8 ml 2N Kalium-carbonat-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80°C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 15 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit einer 1N Natriumhydroxid-Lösung extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester gereinigt. 60

65

[0038] Das so erhaltene Produkt wird in 2 ml Ethanol gelöst und mit 1 ml einer 2,9molaren ethanolischen Salzsäurelösung oder mit einer 4molaren Salzsäure in Dioxan versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 55°C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol (oder Dioxan) gewaschen und so dann getrocknet. \*

## 1. 4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

65

Verwendetes Bromderivat: Brombenzol

# DE 101 41 722 A 1

Ausbeute: 0,041 g (31% der Theorie)  
ESI-MS: 186 [M+H]<sup>+</sup> (100).

## 2. 4-Amino-4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

5

Verwendetes Bromderivat: 4-Bromtoluol  
Ausbeute: 0,026 g (18% der Theorie)  
ESI-MS: 200 [M+H]<sup>+</sup> (100).

10

## 3. 4-Amino-3'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3-Bromtoluol  
Ausbeute: 0,048 g (28% der Theorie)  
ESI-MS: 200 [M+H]<sup>+</sup> (100).

15

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO):  $\delta$  = 10,15 (s, 1H, OH); 7,31 (s, 1H, H2'); 7,29 (m, 3H); 7,13 (d, J = 8,1, 1H, H6'); 7,00 (d, J = 1,7, 1H, H3); 6,83 (dd, J = 1,7, J = 8,1, 1H, H5); 3,60 (s, br, 3H, NH3<sup>+</sup>); 2,35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

## 4. 4-Amino-2',3'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

20

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-o-xylol  
Ausbeute: 0,046 g (32% der Theorie)  
ESI-MS: 214 [M+H]<sup>+</sup> (100).

## 5. 4-Amino-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

25

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-p-xylol  
Ausbeute: 0,046 g (32% der Theorie)  
ESI-MS: 214 [M+H]<sup>+</sup> (100).

30

## 6. 4-Amino-2',4'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 6-Brom-m-xylol  
Ausbeute: 0,033 g (17% der Theorie)  
ESI-MS: 214 [M+H]<sup>+</sup> (100).

35

## 7. 4-Amino-3',4'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-o-xylol  
Ausbeute: 0,048 g (32% der Theorie)  
ESI-MS: 214 [M+H]<sup>+</sup> (100).

## 8. 4-Amino-3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

40

Verwendetes Bromderivat: 5-Brom-m-xylol  
Ausbeute: 0,021 g (13% der Theorie)  
ESI-MS: 214 [M+H]<sup>+</sup> (100).

## 9. 4-Amino-2',4',5'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

50

Verwendetes Bromderivat: 5-Brom-1,2,4-trimethylbenzol  
Ausbeute: 0,023 g (14% der Theorie)  
ESI-MS: 228 [M+H]<sup>+</sup> (100).

## 10. 4-Amino-4'-chlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

55

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-chlor-benzol  
Ausbeute: 0,016 g (10% der Theorie)  
ESI-MS: 220 [M+H]<sup>+</sup> (100).

60

## 11. 4-Amino-3'-chlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-3-chlor-benzol  
Ausbeute: 0,036 g (23% der Theorie)  
ESI-MS: 220 [M+H]<sup>+</sup> (100).

65

## 12. 4-Amino-2'-chlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-2-chlor-benzol

# DE 101 41 722 A 1

Ausbeute: 0,018 g (12% der Theorie)  
 ESI-MS: 220 [M+H]<sup>+</sup> (100).

## 13. 4-Amino-3',5'-dichlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

5

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-3,5-dichlor-benzol  
 Ausbeute: 0,074 g (40% der Theorie)  
 ESI-MS: 254 [M+H]<sup>+</sup> (100).

## 14. 4-Amino-4'-fluor-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

10

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-fluor-benzol  
 Ausbeute: 0,047 g (33% der Theorie)  
 ESI-MS: 204 [M+H]<sup>+</sup> (100).

15

## 15. 4-Amino-3',5'-difluor-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-fluor-benzol  
 Ausbeute: 0,024 g (16% der Theorie)  
 ESI-MS: 220 [M-H]<sup>+</sup> (100).

20

## 16. 4-Amino-3'-brom-5'-methyl-1,1'-biphenyl-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3,5-Dibrom-toluol  
 Ausbeute: 0,022 g (12% der Theorie)  
 ESI-MS: 278 [M]<sup>+</sup> (100).

25

## 17. 4-Amino-4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-(trifluormethyl)-benzol  
 Ausbeute: 0,017 g (10% der Theorie)  
 ESI-MS: 254 [M+H]<sup>+</sup> (100).

30

## 18. 4-Amino-3'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

35

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-(trifluormethyl)-benzol  
 Ausbeute: 0,017 g (10% der Theorie)  
 ESI-MS: 254 [M+H]<sup>+</sup> (100).

## 19. 4-Amino-3'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

40

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-3-nitro-benzol  
 Ausbeute: 0,029 g (18% der Theorie)  
 ESI-MS: 253 [M+Na]<sup>+</sup> (100)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 10,40 (s, br, 1H, OH); 8,16 (d, J = 8,0, 1H, H<sub>4'</sub>); 8,00 (d, J = 8,0, 1H, H<sub>6'</sub>); 7,72 (dd, J = 8,0, J = 8,0, 1H, H<sub>5'</sub>); 7,43 (d, J = 8,2, 1H, H<sub>6</sub>); 6,92 (s, 1H, H<sub>3</sub>); 6,78 (d, J = 8,2, 1H, H<sub>5</sub>); 3,46 (s, br, 3H, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>).      45

## 20. 4-Amino-4'-methyl-3'-nitro[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

45

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-2-nitrotoluol  
 Ausbeute: 0,082 g (49% der Theorie)

50

ESI-MS: 267 [M+Na]<sup>+</sup> (100)  
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 10,39 (s, br, 1H, OH); 8,16 (d, J = 1,7, 1H, H<sub>2'</sub>); 7,81 (dd, J = 1,7, J = 8,0, 1H, H<sub>6'</sub>); 7,54 (d, J = 8,0, 1H, H<sub>5'</sub>); 7,41 (d, J = 8,2, 1H, H<sub>6</sub>); 6,98 (d, J = 1,8, 1H, H<sub>3</sub>); 6,82 (dd, J = 1,8, J = 8,1, 1H, H<sub>5</sub>); 3,46 (s, br, 3H, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 2,54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).      55

CHN-Analyse:

(C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>HCl)

berechnet:

C 55,62%; H 4,67%; N 9,98; Cl 12,63%;

gefunden:

C 55,10%; H 4,60%; N 9,50%; Cl 12,20%.      60

## 21. 4-Amino-2'-nitro-4'-(trifluormethyl)[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

65

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-2-nitro-4-(trifluormethyl)-benzol  
 Ausbeute: 0,057 g (28% der Theorie)  
 ESI-MS: 297 [M-H]<sup>+</sup> (100).

# DE 101 41 722 A 1

## 22. 4'-Amino-2'-hydroxy-[1,1'-biphenyl]-3-carbonitril-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-benzonitril

Ausbeute: 0,036 g (24% der Theorie)

5 ESI-MS: 233 [M+Na]<sup>+</sup> (100). 

## 23. 4-Amino-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-methoxy-benzol

10 Ausbeute: 0,021 g (14% der Theorie)

ESI-MS: 216 [M+H]<sup>+</sup> (100).

## 24. 4-Amino-3'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

15 Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-3-methoxy-benzol

Ausbeute: 0,01 g (7% der Theorie)

ESI-MS: 216 [M+H]<sup>+</sup> (100).

## 25. 4-Amino-2'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

20 Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-2-methoxy-benzol

Ausbeute: 0,058 g (36% der Theorie)

ESI-MS: 214 [M-H]<sup>+</sup> (100).

## 26. 4-Amino-4'-ethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-ethoxy-benzol

Ausbeute: 0,020 g (13% der Theorie)

ESI-MS: 230 [M+H]<sup>+</sup> (100).

## 27. 4-Amino-2',4'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-2,4-dimethoxy-benzol

Ausbeute: 0,050 g (30% der Theorie)

35 ESI-MS: 268 [M+Na]<sup>+</sup> (100).

## 28. 4-Amino-2',5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-1,4-dimethoxy-benzol

40 Ausbeute: 0,061 g (36% der Theorie)

ESI-MS: 268 [M+Na]<sup>+</sup> (100).

## 29. 5-Amino-2-(1,3-benzodioxol-5-yl)-phenol-hydrochlorid

45 Verwendetes Bromderivat: 5-Brom-1,3-benzodioxol

Ausbeute: 0,030 g (19% der Theorie)

ESI-MS: 230 [M+H]<sup>+</sup> (100)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 10,10 (s, br, 1H, OH); 7,28 (d, J = 8,2, 1H, H3); 7,09 (s, 1H, H4'); 6,96 (m, 2H, H6' und H7'); 6,91 (s, 1H, H6); 6,77 (d, J = 8,2, 1H, H4); 6,04 (s, 2H, CH<sub>2</sub>O); 3,50 (s, br, 3H, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

## 30. 4-Amino-4'-methoxy-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-methoxy-2-methyl-benzol

Ausbeute: 0,016 g (10% der Theorie)

55 ESI-MS: 230 [M+H]<sup>+</sup> (100).

## 31. 4-Amino-4'-phenoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-phenoxy-benzol

60 Ausbeute: 0,024 g (13% der Theorie)

ESI-MS: 276 [M-H]<sup>+</sup> (100).

## 32. 4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol-hydrochlorid

65 Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-phenol

Ausbeute: 0,033 g (23% der Theorie)

ESI-MS: 200 [M-H]<sup>+</sup> (100).

# DE 101 41 722 A 1

## 33. 4-Amino-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-3-methyl-phenol  
 Ausbeute: 0,012 g (8% der Theorie)  
 ESI-MS: 216 [M+H]<sup>+</sup> (100).

5

## 34. 3',4-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3-Bromanilin  
 Ausbeute: 0,032 g (23% der Theorie)  
 ESI-MS: 199 [M-H]<sup>+</sup> (100).

10

## 35. 1-(4'-Amino-2'-hydroxy-1,1'-biphenyl-4-yl)ethanon-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Bromacetophenon  
 Ausbeute: 0,016 g (10% der Theorie)  
 ESI-MS: 250 [M+Na]<sup>+</sup> (100).

15

## 36. 4-Amino-1,1':3',1"-terphenyl-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-1,1'-biphenyl  
 Ausbeute: 0,050 g (28% der Theorie)  
 ESI-MS: 260 [M-H]<sup>+</sup> (100).

20

## 37. 5-Amino-2-(3-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

25

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-pyridin  
 Ausbeute: 0,067 g (50% der Theorie)  
 ESI-MS: 187 [M+H]<sup>+</sup> (100)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 10,88 (s, br, 1H, OH); 9,09 (s, 1H, H2); 8,81 (d, J = 5, 5, 1H, H4); 8,76 (d, J = 8,2, 1H, H<sub>5</sub>); 8,09 (dd, J = 5,5, J = 8,2, 1H, H5'); 7,54 (d, J = 8,3, 1H, H3); 7,02 (d, J = 1,7, 1H, H<sub>6</sub>); 6,84 (dd, J = 1,7, J = 8,3, 1H, H<sub>4</sub>); 4,2 (s, br, 3H, NH3<sup>+</sup>).

30

## 38. 5-Amino-2-(2-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

35

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-pyridin  
 Ausbeute: 0,038 g (28% der Theorie)  
 ESI-MS: 187 [M+H]<sup>+</sup> (100).

40

## 39. 5-Amino-2-(3-methyl-2-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-3-methyl-pyridin  
 Ausbeute: 0,039 g (27% der Theorie)  
 ESI-MS: 201 [M+H]<sup>+</sup> (100).

45

## 40. 5-Amino-2-(4-methyl-2-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-4-methyl-pyridin  
 Ausbeute: 0,057 g (39% der Theorie)  
 ESI-MS: 201 [M+H]<sup>+</sup> (100).

50

## 41. 5-Amino-2-(5-methyl-2-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

55

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-5-methyl-pyridin  
 Ausbeute: 0,051 g (35% der Theorie)  
 ESI-MS: 201 [M+H]<sup>+</sup> (100).

## 42. 5-Amino-2-(6-methyl-2-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

60

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-6-methyl-pyridin  
 Ausbeute: 0,056 g (39% der Theorie)  
 ESI-MS: 201 [M+H]<sup>+</sup> (100).

65

## 43. 5-Amino-2-(5-nitro-2-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-5-nitro-pyridin  
 Ausbeute: 0,060 g (37% der Theorie)  
 ESI-MS: 230 [M-H]<sup>+</sup> (100).

# DE 101 41 722 A 1

## 44. 5-Amino-2-(5-bromo-3-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3,5-Dibrom-pyridin

Ausbeute: 0,047 g (26% der Theorie)

5 ESI-MS: 265 [M]<sup>+</sup>(100)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 10,54 (s, br, 1H, OH); 8,75 (s, 1H, H2'); 8,67 (s, 1H, H6'); 8,24 (s, 1H, H4'); 7,45 (d, J = 8,2, 1H, H3); 6,97 (s, 1H, H<sub>6</sub>); 6,82 (d, J = 8,2, 1H, H4).

## 45. 5-Amino-2-(5-pyrimidinyl)-phenol-hydrochlorid

10

Verwendetes Bromderivat: 5-Brom-pyrimidin

Ausbeute: 0,067 g (50% der Theorie)

ESI-MS: 188 [M+H]<sup>+</sup>(100)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 10,74 (s, br, 1H, OH); 9,14 (s, 1H, H2'); 9,00 (s, 2H, H4' und H6'); 7,52 (d, J = 8,1, 1H, H3); 7,10 (d, J = 1,6, 1H, H6); 6,93 (dd, J = 1,6, J = 8,1, 1H, H4); 3,76 (s, br, 3H, NH3<sup>+</sup>).

## Beispiele 46 bis 90

### Haarfärbemittel

20

[0039] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

1,25 mmol Substanz der Formel (I) gemäß Tabelle 1

1,25 mmol Entwicklersubstanz gemäß Tabelle 1

10,0 g Laurylethersulfat (28prozentige wässrige Lösung)

25 9,0 g Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)

7,8 g Ethanol

0,3 g Ascorbinsäure

0,3 g Ethylenaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat

ad 100,0 g Wasser, vollentsalzt

30 [0040] 10 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 10 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40°C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

35

40

45

50

55

60

65

## DE 101 41 722 A 1

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Kuppler- substanz der Formel (I)	Entwicklersubstanz			
		I. 2,5- Diamino- toluol- sulfat	II. 2,5-Diamino- phenyl- ethanol- sulfat	III. 4,5-Diamino- 1-(2'-hydroxy- ethyl)- pyrazol-sulfat	IV. 4-Amino- 3-methyl- phenol
46.	gemäß Beispiel 1	violett	violett	purpur	hell-rosa
47.	gemäß Beispiel 2	violett	violett	purpur	hell-rosa
48.	gemäß Beispiel 3	dunkel- violett	dunkelviolett	purpur	hell-rosa
49.	gemäß Beispiel 4	aschblond	aschblond	hellrot	beige
50.	gemäß Beispiel 5	hell- grauviolett	hell- grauviolett	hellrot	beige
51.	gemäß Beispiel 6	violett	violett	hellrot	beige
52.	gemäß Beispiel 7	violett	violett	hellrot	hell-rosa
53.	gemäß Beispiel 8	violett	violett	purpur	hell-rosa
54.	gemäß Beispiel 9	grau	grau	hellrot	beige
55.	gemäß Beispiel 10	violett	violett	purpur	hell-rosa

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

56.	gemäß Beispiel 11	violett	violett	purpur	hell-rosa
57.	gemäß Beispiel 12	grauviolett	grauviolett	purpur	beige
58.	gemäß Beispiel 13	graublau	graublau	hellrot	beige
59.	gemäß Beispiel 14	violett	violett	hellrot	beige
60.	gemäß Beispiel 15	blauviolett	blauviolett	himbeerrot	hell-rosa
61.	gemäß Beispiel 16	hell-violett	hell-violett	hell-rot	beige
62.	gemäß Beispiel 17	hell- grauviolett	hell- grauviolett	hellrot	beige
63.	gemäß Beispiel 18	blau- stichiges violett	blau- stichiges violett	himbeerrot	hell-rosa
64.	gemäß Beispiel 19	dunkelblau- stichiges violett	dunkelblau- stichiges violett	himbeerrot	hell-rosa
65.	gemäß Beispiel 20	dunkelblau- stichiges violett	dunkelblau- stichiges violett	himbeerrot	hell-rosa
66.	gemäß Beispiel 21	aschblond	aschblond	hellrot	beige

67.	gemäß Beispiel 22	blau- stichiges violett	blau- stichiges violett	himbeerrot	hell-rosa	5
68.	gemäß Beispiel 23	violett	violett	hellrot	beige	10
69.	gemäß Beispiel 24	dunkel- violett	dunkel-violett	purpur	hell-rosa	15
70.	gemäß Beispiel 25	violett	violett	hellrot	beige	20
71.	gemäß Beispiel 26	hellviolett	hellviolett	hellrot	beige	25
72.	gemäß Beispiel 27	hell- grauviolett	hell- grauviolett	hellrot	beige	30
73.	gemäß Beispiel 28	aschblond	aschblond	hellrot	beige	35
74.	gemäß Beispiel 29	violett	violett	purpur	hellrosa	40
75.	gemäß Beispiel 30	hellviolett	hellviolett	hellrot	beige	45
76.	gemäß Beispiel 31	hellviolett	hellviolett	hellrot	beige	50
77.	gemäß Beispiel 32	dunkel- violett	dunkel-violett	purpur	hell-rosa	55
78.	gemäß Beispiel 33	hellviolett	hellviolett	hellrot	beige	60

5	<b>79.</b> gemäß <b>Beispiel 34</b>	dunkel-violett	dunkel-violett	purpur	hell-rosa
10	<b>80.</b> gemäß <b>Beispiel 35</b>	hellblau-stichiges violett	hellblau-stichiges violett	hell-himbeerrot	hell-rosa
15	<b>81.</b> gemäß <b>Beispiel 36</b>	hell-violett	hell-violett	hellrot	beige
20	<b>82.</b> gemäß <b>Beispiel 37</b>	dunkelblau	dunkelblau	himbeerrot	hell-rosa
25	<b>83.</b> gemäß <b>Beispiel 38</b>	aschblond	aschblond	hellrot	beige
30	<b>84.</b> gemäß <b>Beispiel 39</b>	aschblond	aschblond	hellrot	beige
35	<b>85.</b> gemäß <b>Beispiel 40</b>	aschblond	aschblond	hellrot	beige
40	<b>86.</b> gemäß <b>Beispiel 41</b>	grau	grau	hellrot	beige
45	<b>87.</b> gemäß <b>Beispiel 42</b>	grau	grau	hellrot	beige
50	<b>88.</b> gemäß <b>Beispiel 43</b>	hell-blond	hell-blond	hellrot	gelb
55	<b>89.</b> gemäß <b>Beispiel 44</b>	dunkelblau	dunkelblau	himbeerrot	hell-rosa
60	<b>90.</b> gemäß <b>Beispiel 45</b>	dunkelblau	dunkelblau	himbeerrot	hell-rosa

## Beispiel 91 bis 114

## Haarfärbemittel

60 [0041] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:  
X g 3-Aminophenol-Derivat der Formel (I) (Kupplersubstanz K1 bis K4 gemäß Tabelle 4)  
U g Entwicklersubstanz E8 bis E15 gemäß Tabelle 2  
Y g Kupplersubstanz K12 bis K36 gemäß Tabelle 4  
10,0 g Laurylethersulfat (28prozentige wässrige Lösung)  
65 9,0 g Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)  
7,8 g Ethanol  
0,3 g Ascorbinsäure  
0,3 g Ethylendiaminetetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat

# DE 101 41 722 A 1

ad 100,0 g Wasser, vollentsalzt

[0042] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40°C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

5

Tabelle 2

<b>Entwicklersubstanzen</b>	
<b>E8</b>	1,4-Diaminobenzol
<b>E9</b>	2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat
<b>E10</b>	3-Methyl-4-amino-phenol
<b>E11</b>	4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid
<b>E13</b>	N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin-sulfat
<b>E14</b>	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
<b>E15</b>	2,5-Diaminotoluol-sulfat

10

15

20

25

Tabelle 3

<b>Direktziehende Farbstoffe</b>	
<b>D2</b>	6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
<b>D3</b>	2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 4

<b>Kupplersubstanzen</b>	
5	<b>K1</b> 4-Amino-3'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol
10	<b>K2</b> 4-Amino-4'-methyl-3'-nitro[1,1'-biphenyl]-2-ol
15	<b>K3</b> 5-Amino-2-(3-pyridinyl)-phenol
20	<b>K4</b> 5-Amino-2-(5-pyrimidinyl)-phenol
25	<b>K12</b> 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat
30	<b>K13</b> 1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol-sulfat
35	<b>K14</b> 2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat
40	<b>K18</b> N-(3-Dimethylamino)phenylharnstoff
45	<b>K19</b> 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid
50	<b>K21</b> 3-Amino-phenol
55	<b>K22</b> 5-Amino-2-methyl-phenol
60	<b>K23</b> 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
65	<b>K24</b> 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat
70	<b>K25</b> 1-Naphthol
75	<b>K31</b> 1,3-Dihydroxy-benzol
80	<b>K32</b> 2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
85	<b>K33</b> 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol
90	<b>K34</b> 4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylendioxybenzol-hydrochlorid
95	<b>K36</b> 2-Amino-5-methyl-phenol

50

55

60

65

Tabelle 5

## Haarfärbemittel

Beispiel Nr. Farbstoffe	91	92	93	94	95	96
(Farbstoffmenge in Gramm)						
K1	0,10	0,12	0,05	0,07	0,10	0,12
E8	0,30					
E9					0,25	0,20
E10						0,10
E15		0,25	0,30	0,25		
K12			0,05			
K13				0,05		
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K25					0,10	
K31	0,20			0,15	0,10	0,10
K32		0,20		0,10		
K33			0,20			
K36						0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## DE 101 41 722 A 1

Tabelle 5 (Fortsetzung)

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>97</b>	<b>98</b>	<b>99</b>	<b>100</b>	<b>101</b>	<b>102</b>
<b>Farbstoffe</b>	<b>(Farbstoffmenge in Gramm)</b>					
<b>K2</b>	0,10	0,12	0,05	0,07	0,10	0,12
<b>E8</b>	0,30					
<b>E9</b>					0,25	0,20
<b>E10</b>						0,10
<b>E15</b>		0,25	0,30	0,25		
<b>K12</b>			0,05			
<b>K13</b>				0,05		
<b>K21</b>	0,05					
<b>K22</b>		0,05				
<b>K23</b>			0,05	0,10	0,10	0,10
<b>K25</b>					0,10	
<b>K31</b>	0,20			0,15	0,10	0,10
<b>K32</b>		0,20		0,10		
<b>K33</b>			0,20			
<b>K36</b>						0,10
<b>Färbeergebnis</b>	blond	blond	blond	blond	blond	blond

45

50

55

60

65

## DE 101 41 722 A 1

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel Nr. Farbstoffe	103	104	105 (Farbstoffmenge in Gramm)	106	107	108
K3	0,10	0,12	0,05	0,07	0,10	0,12
E8	0,30					
E9					0,25	0,20
E10						0,10
E15		0,25	0,30	0,25		
K12			0,05			
K13				0,05		
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K25					0,10	
K31	0,20			0,15	0,10	0,10
K32		0,20		0,10		
K33			0,20			
K36						0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 101 41 722 A 1

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel Nr. 5 Farbstoffe	109 K4	110 E8	111 E9	112 E10	113 E15	114 K12
	0,10	0,12	0,05	0,07	0,10	0,12
					0,25	0,20
						0,10
			0,25	0,30	0,25	
			0,05			
					0,05	
		0,05				
			0,05			
				0,10	0,10	0,10
					0,10	
	0,20			0,15	0,10	0,10
		0,20		0,10		
			0,20			
						0,10
40 Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

Beispiele 115 bis 138

45

Haarfärbemittel

[0043] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:  
 X g 3-Aminophenol-Derivat der Formel (I) (Kupplersubstanz K1 bis K4 gemäß Tabelle 4)  
 50 U g Entwicklersubstanz E8 bis E15 gemäß Tabelle 2  
 Y g Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäß Tabelle 4  
 Z g direktziehende Farbstoffe D2 und/oder D3 gemäß Tabelle 3  
 10,0 g Laurylethersulfat (28prozentige wässrige Lösung)  
 9,0 g Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)  
 55 7,8 g Ethanol  
 0,3 g Ascorbinsäure  
 0,3 g Ethylenediaminetetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat  
 ad 100,0 g Wasser, vollentsalzt  
 [0044] 30 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40°C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

65

Tabelle 6

## Haarfärbemittel

Beispiel Nr. Farbstoffe	115	116	117	118	119	120
(Farbstoffmenge in Gramm)						
K1	0,60	1,30	1,15	0,15	0,15	0,15
E8	1,50					
E11	0,10					
E13		1,60				0,70
E14				0,10	0,10	
E15			1,80	0,70	0,70	
K12	0,50					
K14	0,10					
K18	0,05					
K19	0,10					
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K24	0,15					
K31	0,90	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
K34	0,10					
D2				0,10	0,10	0,10
D3				0,05	0,05	0,05
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## DE 101 41 722 A 1

Tabelle 6 (Forsetzung)

Beispiel Nr. 5 Farbstoffe	121	122	123	124	125	126
K2	0,60	1,30	1,15	0,15	0,15	0,15
E8	1,50					
E11	0,10					
E13		1,60				0,70
E14				0,10	0,10	
E15			1,80	0,70	0,70	
K12	0,50					
K14	0,10					
K18	0,05					
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K24	0,15					
K31	0,90	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
K34	0,10					
D2				0,10	0,10	0,10
D3				0,05	0,05	0,05
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

45

50

55

60

65

## DE 101 41 722 A 1

Tabelle 6 (Forsetzung)

Beispiel Nr. Farbstoffe	127	128	129	130	131	132
	(Farbstoffmenge in Gramm)					
K3	0,60	1,30	1,15	0,15	0,15	0,15
E8	1,50					
E11	0,10					
E13		1,60				0,70
E14				0,10	0,10	
E15			1,80	0,70	0,70	
K12	0,50					
K14	0,10					
K18	0,05					
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K24	0,15					
K31	0,90	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
K34	0,10					
D2				0,10	0,10	0,10
D3				0,05	0,05	0,05
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 6 (Forsetzung)

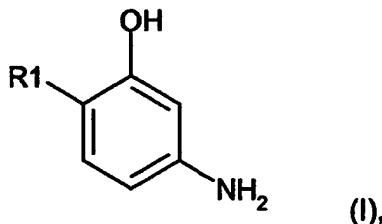
Beispiel Nr. 5 Farbstoffe	133 K4	134 E8	135 E11	136 E13	137 E14	138 E15
	0,60	1,30	1,15	0,15	0,15	0,15
E8	1,50					
E11	0,10					
E13		1,60				0,70
E14				0,10	0,10	
E15			1,80	0,70	0,70	
K12	0,50					
K14	0,10					
K18	0,05					
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K24	0,15					
K31	0,90	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
K34	0,10					
D2				0,10	0,10	0,10
D3				0,05	0,05	0,05
Färbeergebnis 40	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

[0045] Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozente dar.

45

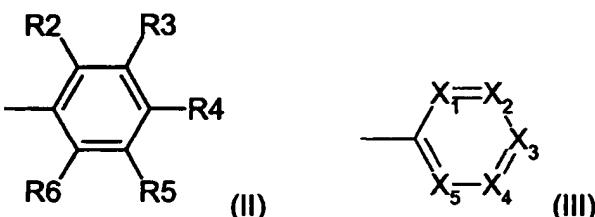
## Patentansprüche

50 1. Mittel zur Färbung von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein 3-Aminophenol-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches, wasserlösliches Salz enthält,



60 worin  
R1 gleich einem Rest der Formel (II) oder (III) ist,

65



4

wobei R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine Phenoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminogruppe, eine Hydroxy(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkylaminogruppe, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylaminogruppe, eine Di(hydroxy(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl)-aminogruppe, eine (Dihydroxy(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl)-aminogruppe, eine (Hydroxy(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-Dihydroxyalkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Aminoalkylgruppe, oder eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Cyanoalkylgruppe darstellen, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R2 bis R6 eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden:

**X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> und X<sub>5</sub>** unabhängig voneinander gleich Stickstoff oder einer C-R7-Gruppe, C-R8-Gruppe, C-R9-Gruppe, C-R10-Gruppe oder C-R11-Gruppe sind, unter der Bedingung, dass mindestens einer und höchstens drei der Reste X<sub>1</sub> bis X<sub>5</sub> Stickstoff bedeuten; und

der Reste  $X_1$  bis  $X_5$  Stückstoff bedeuten, und R7, R8, R9, R10 und R11 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylaminogruppe, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)-NH<sub>2</sub>-Gruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Hydroxalkylgruppe oder eine (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-Dihydroxalkylgruppe darstellen.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Verbindungen der Formel (I) gilt: (i) R1 ist gleich einem Rest der Formel (II) mit R2 und R6 gleich Wasserstoff oder (ii) R1 ist gleich einem Rest der Formel (III) mit X<sub>1</sub> und X<sub>5</sub> gleich C-R7 und C-R11, wobei R7 und R11 gleich Wasserstoff sind.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (I) ausgewählt sind aus 4-Amino-3'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-methyl-3'-nitro[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol, 5-Amino-2-(3-pyridinyl)-phenol und 5-Amino-2-(5-pyrimidinyl)-phenol sowie deren physiologisch verträglichen wasserlöslichen Salzen.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass das 3-Aminophenol-Derivat der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten ist.

(1) in einer Menge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten ist.  
 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diamino-benzol, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diaminobiphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-amino-methylbenzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-Aminophenyl)amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminornethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methylphenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diaminopyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4(1H)-pyrimidin, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol und 1,2,4-Trihydroxy-phenol

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) mindestens eine weitere bekannte Kupfersubstanzen enthält, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-D1[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di([(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxy-

DE 101 41 722 A 1

indol, 3-Dimethylaminophenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlorphenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)-amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)-amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetal, 1,3-Dihydroxybenzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoësäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanzen und Kupfersubstanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels, jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind.

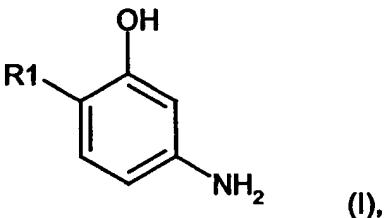
20 8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen direkt-  
ziehenden Farbstoff enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 aufweist.

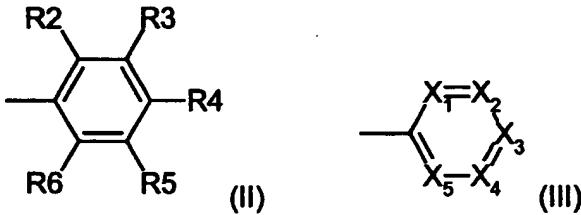
10. Gebrauchsfertiges Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, welche in einem zum Färben geeigneten Medium mindestens eine Entwicklersubstanz und mindestens eine Kupplersubstanz sowie mindestens ein Oxidationsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass es als Kupplersubstanz mindestens ein 3-Aminophenol-Derivat der Formel I (siehe Anmerkung 1) bis 3 enthält:

Formel (1) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.

11. Wittert nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfarbemittel ist.  
12. 3-Aminophenol-Derivat der Formel I oder dessen physiologisch verträgliches, wasserlösliches Salz enthält,



worin  
R1 gleich einem Rest der Formel (II) oder (III) ist,



wobei R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine Phenoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminogruppe, eine Hydroxy(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkylaminogruppe, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylaminogruppe, eine Di(hydroxy(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl)-aminogruppe, eine (Dihydroxy(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl)-aminogruppe, eine (Hydroxy(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-Dihydroxyalkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Aminoalkylgruppe, oder eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Cyanoalkylgruppe darstellen, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R2 bis R6 eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden; X<sub>1</sub> X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> und X<sub>5</sub> unabhängig voneinander gleich Stickstoff oder einer C-R7-Gruppe, C-R8-Gruppe, C-R9-Gruppe, C-R10-Gruppe oder C-R11-Gruppe sind, unter der Bedingung, dass mindestens einer und höchstens drei der Reste X<sub>1</sub> bis X<sub>5</sub> Stickstoff bedeuten; und R7, R8, R9, R10 und R11 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylaminogruppe, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)-NH<sub>2</sub>-Gruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Hydroxyalkylgruppe oder eine (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-Dihydroxyalkylgruppe darstellen;